

Список литературы: 1. Organic Electrochemistry, Ed. M. Baizer, , Inc., N.Y., 1973 - Ch.30. 2. Organic Electrochemistry, Eds. H. Lund, O. Hammerich, 4th ed, Marcel Dekker, N.Y., 2001. – Chs. 29, 32. 3. Сб. Проблемы электрокатализа, Под. ред. В.С. Багоцкого, М., Наука, 1980. 4. Кирилос И.В., «Электрокаталитическое гидрирование органических соединений», Алма-Ата.: Наука, КазССР, 1990. – 126 с. 5. Organic Electrochemistry, Eds. M. Baizer, H. Lund, 2nd ed., Marcel Dekker, N.Y. and Basel, 1983. – Chs. 25 and 26. 6. Кайм В. Известия РАН, сер. хим., 2002, – С. 854. 7. Suomi J., Ylinen T., Håkansson M., et al., J. Electroanal. Chem., 2006. – V. 49. – С. 586. 8. Krivenko A.G., Komarova N.S., Piven' N.P., Electrochem. Commun., 2007, – V. 9. – С. 2364. 9. Томилов А.П., Шайдулина Г.Ф., Итоги науки и техники. Серия Электрохимия. Сб. Проблемы электрохимии органических соединений, М. ВИНТИ, 1993. – Т. 39. – С. 4. 10. Помогайло А.Д., Катализ иммобилизованными комплексами, М. Наука, 1991. – 448 с. 11. Шаповал Г.С., Лунатова Т.Э., Электрохимическое иницирование полимеризации. – Киев: Наукова думка, 1977. – 234 с. 12. Orlic- Delaunay J., Le M., Simonet J., New. J. Chem., 1993. – V.17. – P. 393. 13. Macias-Ruvalcaba N.A., Telo J.P., Evans D.H. // J. Electroanal. Chem., 2007, – V. 294. – С. 600. 14. Delaunay J., Orlic-Le M., Simonet J. // Tetrahedron Lett., 1995. – V. 36, – P. 2083. 15. Elinson M.N., Feducovich S.K., Lizunova T.L., Nikhishin G.I. // Tetrahedron, 2004, – V. 56. – P. 3063. 16. Elinson M.N., Dorofeev A.S., Feducovich S.K. et al. // Electrochem. Commun., 2006, – V. 8, – P. 1567.

Поступила в редколлегию 07.04.08

УДК 620.197.3

М.І. ДОНЧЕНКО, докт. техн. наук,
С.В. ФРОЛЕНКОВА, аспірант,
В.І. СУПРУНЧУК, канд. хімічн. наук, НТУУ «КПІ»

ЗАХИСТ СТАЛІ ВІД КОРОЗІЇ В ОХОЛОДЖУЮЧОМУ РОЗЧИНІ НА ОСНОВІ АЦЕТАТУ КАЛІЮ

Досліджено процес корозії сталі марки Ст3 у розчині 40 % CH_3COO , що є основою охолоджувальної рідини, замерзає при низькій температурі. Показано, що суміші катіонів цинку з гідрофосфатами або органічною добавкою БТА гальмують анодні й катодну приватні реакції корозії сталі. Корозія сталі відбувається в активному стані. Оксоаніони Br_3^- і IO_3^- і їхньої суміші з молібдатом переводять сталь у пасивний стан і забезпечують ступінь захисту від корозії $Z = 95 - 97 \%$.

The process of steel corrosion in 40 % solution of CH_3COOK , which is the base of cooling liquid, has been studied. It has been shown, that the mixes of zinc cations with hidrophosphates or organic additive (BTA), brake private anodic and cathodic reactions. Corrosion passes in active condition. Oxyanions BrO_3^- and IO_3^- and their mixes with molybdate lead to the passive state and provide the protection degree of steel from corrosion $Z = 95 - 97 \%$.

Вступ. Для охолодження пристроїв, що працюють при температурі нижче 0 °С, а також двигунів внутрішнього згоряння, використовують низько замерзаючі рідини – антифризи. Найбільш розповсюдженими антифризами, що використовуються для автомобілів та дизелів, є водні розчини етиленгліколю, в які для запобігання корозії додають антикорозійні присадки [1, 2]. Але такі антифризи є токсичними, тому останнім часом використовують більш екологічно безпечні антифризи на основі солей лужних металів оцтової кислоти [3, 4]. В літературі існує мало відомостей щодо складу таких охолоджуючих рідин, а склад інгібіторів – присадок взагалі не наводиться.

Методика експерименту. Об'єктом дослідження була корозія сталі марки Ст. 3 в 40 % розчині CH_3COOK без та з добавками інгібіторів. Кислотність розчинів, яку вимірювали іономером ЕВ – 74, складала $7,3 \div 8,0$. Поляризаційні криві отримували в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу 2 мВ/с. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння. Для дослідів використовували потенціостат ПИ-50-1.1 та самописець ПДА-1. Швидкість корозії визначали масометричним методом ($t = 168$ годин).

Результати експериментів та їх обговорення. У розчині ацетату калію, який не містить добавок, потенціал вільної корозії сталі (E_c) встановлюється рівним - 0,74В. Співставлення стаціонарного потенціалу (таблиця) з поляризаційною анодною кривою розчинення сталі свідчить про те, що сталь кородує в активному стані. Катодна крива має дві ділянки, перша з яких відповідає хвилі відновлення кисню, друга – виділення водню. Гранична дифузійна густина струму за киснем становить величину порядку $2 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Саме дифузія кисню до поверхні електрода і є сповільненою стадією корозійного процесу.

В цьому випадку основним шляхом гальмування корозії є зменшення швидкості відновлення кисню. Зазвичай для цього використовують інгібітори катодного процесу. Виявлено, що суміш іонів цинку та гідрофосфату зменшує граничний струм відновлення кисню в 3,5 рази (рис. 1а). Гальмування цього процесу, вірогідно, обумовлене екрануванням поверхні сталі нерозчинними сполуками [5]. По мірі наростання плівки екранування підсилюється, тому масометричні виміри швидкості корозії за 168 годин дають дещо більший коефіцієнт гальмування: $\gamma = 4,4$ (табл.). Інгібітор гальмує також анодний процес, не впливаючи на загальний характер анодної кривої, суттєво зменшує критичний струм розчинення сталі, зміщує потенціал повної пасива-

ції від - 0,3В до величини $E_{\text{пп}} = - 0,4\text{В}$ (рис. 2а).

Таблиця

Показники корозії сталі в 40 %-му розчині ацетату калію

Добавка, г/л	pH	i , А/см ²	γ	Z, %	E_c	
					$E_{\tau=15\text{сек}}$	$E_{\tau=20\text{хв}}$
—	7,55	$6,24 \cdot 10^{-6}$	—	—	- 0,68	- 0,74
Zn(CH ₃ COO) ₂ 10,0 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 3,0 KBrO ₃ 4,0	7,3	$2,11 \cdot 10^{-7}$	30,81	96,75	- 0,62	- 0,06
Zn(CH ₃ COO) ₂ 10,0 БТА 1,0	7,35	$4,31 \cdot 10^{-7}$	14,48	93,09	- 0,67	- 0,69
Zn(CH ₃ COO) ₂ 10,0 Na ₂ HPO ₄ 1,5	7,45	$1,49 \cdot 10^{-6}$	4,36	77,06	- 0,59	- 0,69
Zn(CH ₃ COO) ₂ 10,0 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 3,0 KIO ₃ 2,0	7,45	$3,59 \cdot 10^{-7}$	18,11	94,5	- 0,57	- 0,11
KIO ₃ 2,0 Уротропін 0,4	7,5	$9,33 \cdot 10^{-7}$	6,97	85,65	- 0,24	- 0,17

Суттєве інгібування анодного процесу досягається у присутності поверхнево-активної добавки БТА (рис. 2б). Причому суміш її з іонами цинку виявилась значно ефективнішою для часткової катодної реакції корозійного процесу, ніж індивідуальна добавка БТА (рис. 1б). Ця суміш забезпечує найбільший коефіцієнт гальмування корозії сталі в активному стані (таблиця).

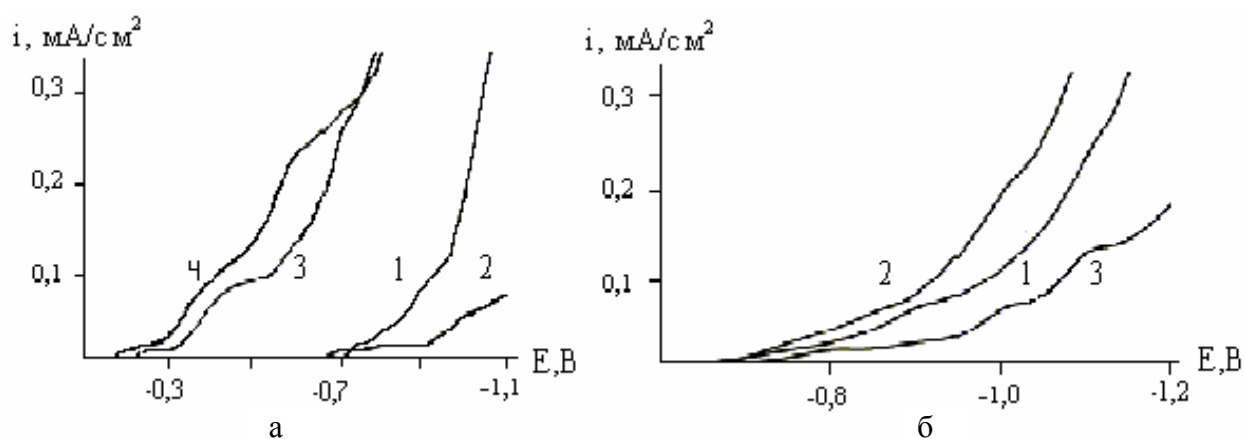


Рис. 1. Катодні поляризаційні криві сталі у розчині 40 % CH₃COOK з добавками.

Концентрація добавок, г/л:

- а) 1 – 0; 2 – 10,0 Zn(CH₃COO)₂ + 1,5 Na₂HPO₄; 3 – 2,0 KIO₃ + 10,0 Zn(CH₃COO)₂ + 3,0 (NH₄)₆Mo₇O₂₄; 4 – 2,0 KIO₃ + 0,4 уротропін;
б) 1 – 1,0 БТА; 2 – 1,0 БТА + 1,5 г/л NaHPO₄; 3 – 1,0 БТА + 10,0 Zn(CH₃COO)₂

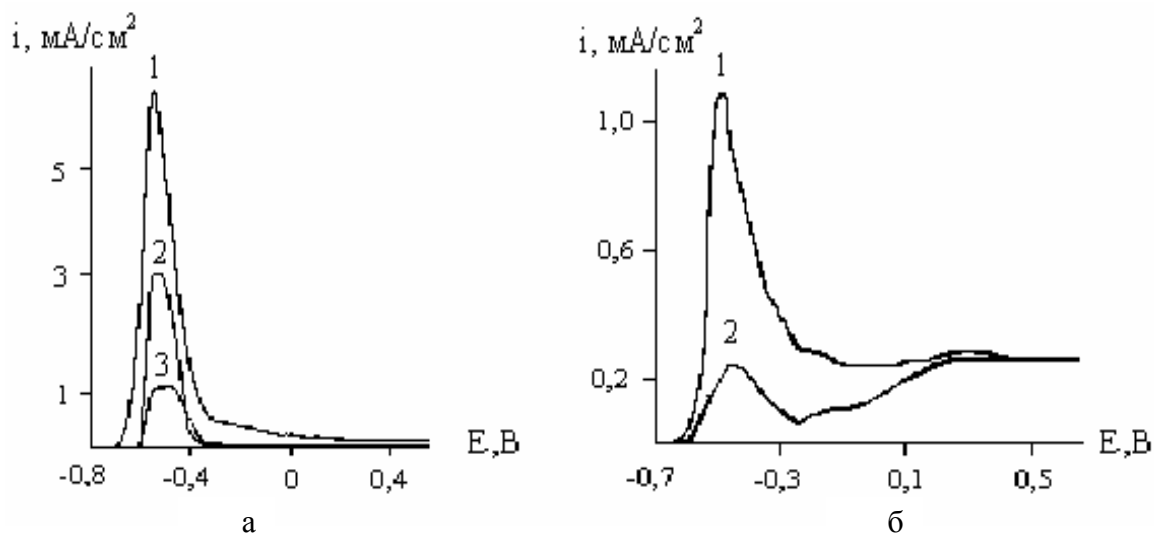


Рис. 2. Анодні потенціодинамічні криві сталі у розчині 40 % CH_3COOK з добавками.

Концентрація добавок, г/л:

а) 1–0; 2–10 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 1,5 Na_2HPO_4 ; 3–1,0 KBrO_3 ;

б) 1 – 1,0 БТА; 2 – 1,0 БТА + 1,5 г/л NaHPO_4 ;

Більш ефективним шляхом гальмування корозії в нейтральних середовищах є переведення сталі у пасивний стан [6]. З цією метою в розчини вводили окислювачі з пасивуючими властивостями, а саме KBrO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, KIO_3 . Як видно з рис. 3, використання оксоаніонів призводить до зміщення стаціонарного потенціалу в позитивний бік до $E = -0,2 \div -0,25$ В ($\tau = 10$ хв.), що свідчить про самовільну пасивацію сталі.

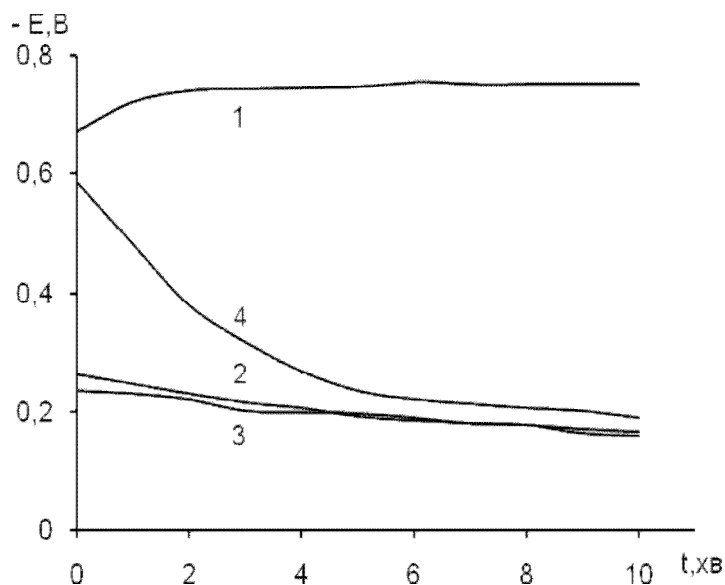


Рис. 3. Зміна в часі потенціалу вільної корозії сталі у 40% CH_3COOK з добавками.

Концентрація добавок, г/л:

1 – 0; 2 – 4,0 KBrO_3 ; 3 – 2,0 KIO_3 + 0,4 уротропін;

4 – 2,0 KIO_3 + 10,0 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 3,0 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

Критична концентрація BrO_3^- , яка викликає перехід сталі у пасивний стан, становить 3 г/л.

При менших концентраціях бромату спостерігається типовий хід анодної кривої для металів, схильних до пасивації, зменшення струму пасивації і зміщення потенціалу повної пасивації у від'ємну сторону (рис. 2а). Аналогічний вплив мають добавки йодатів (рис. 2б). Основна дія молібдатів полягає в модифікації та підвищенні стабільності пасивних плівок. Пасивний стан сталі, обумовлений присутністю оксоаніонів, зберігається і при потенціалах $E < -0,4$ В, характерних для анодного розчинення сталі. Катодні криві 3 та 4 на рис.1а відображають процес відновлення на пасивній сталі добавок оксоаніонів. При корозії сталі в пасивному стані швидкість визначальною є анодна реакція. Ступінь захисту сталі пасивуючими інгібіторами виявляється більшим, ніж у випадку використання катодних інгібіторів.

Висновки. Корозія сталі в нейтральному розчині 40 % CH_3COOK відбувається з кисневою деполяризацією. Суміші катіонів цинку з гідрофосфатами або органічною добавкою БТА гальмують як анодну, так і катодну реакцію і, відповідно, корозію сталі. При цьому сталь кородує в активному стані. Оксоаніони переводять сталь у пасивний стан, забезпечуючи найвищий ступінь захисту від корозії: $Z = 95 - 97$ %.

Список літератури: 1. *O. Knut.* Antifreeze concentrates and coolant compositions containing these concentrates for cooling circuits in internal combustion engines. Patent USA 6413445, 02/07/2002. 2. *P. Miles, U. Gandhi.* Antifreeze compositions. Patent USA 5076951, 31/12/1991. 3. *W. Mathias, M. Kleemann.* Biodegradable functional fluid for mechanic drives. Patent USA 6913707, 05/07/2005. 4. *M. Starzmann.* Frost resistant heating/cooling fluid. Patent USA 6723254, 20/04/2004. 5. *Кузнецов Ю.И.* Физико - химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах. // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 1. – С.79 – 93. 6. *Донченко М.І. та інші.* Пасивування сталі в нейтральних середовищах під дією оксоаніонів та оцінка швидкості корозії електрохімічним методом. // Фізико-хім. механіка матеріалів. – 2002. – Вип. № 3. – С. 679 – 684.

Поступила в редколлегию 10.04.08